

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-081137

(43)Date of publication of application : 02.07.1981

(51)Int.Cl.

B01J 47/00
// B01J 31/22

(21)Application number : 54-158087

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 07.12.1979

(72)Inventor : HARADA JUNZO

(54) ION EXCHANGE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ion exchange resin which is effectively usable as a catalyst for various water-solution-based reactions by combining a metal phthalocyanine derivative with an ion exchange resin.

CONSTITUTION: An ion exchange resin is provided by capturing a metal phthalocyanine derivative through ion exchange. In this case, a sulfonic acid salt of the metal phthalocyanine (e.g. cobalt phthalocyanine sulfonic acid sodium) or the like is used for an anion exchange resin. Fourth ammonium salt of the metal phthalocyanine (e.g. cobalt phthalocyanine fourth ammonium salt) or the like is used for a cationic exchange resin. To produce these ion exchange resins, the metal phthalocyanine derivative is passed through the said ion exchange resins at the room temperature in the form of a water solution so that the resin captures the derivative through ion exchange. The ion exchange resin thus obtained is particularly ideal for a catalyst in isotropic exchange reaction of an uranium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Claims

1. A metal phthalocyanine derivative catalyst exchanged and immobilized on an ion exchange resin.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

昭64-7817

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 昭和64年(1989)2月10日
B 01 J 31/22 Z-8017-4G
// B 01 D 59/28 6556-4D
C 07 C 149/06 7188-4H 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 金属フタロシアニン誘導体触媒 → Application no. Publication no.
Date of filing ⑰ 特 願 昭54-158087 ⑱ 公 開 昭56-81137
⑲ 出 願 昭54(1979)12月7日 ⑳ 昭56(1981)7月2日
⑳ 発 明 者 原 田 順 三 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地 → Date of publication of application.
㉑ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉒ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎
審 査 官 中 田 と し 子
㉓ 参 考 文 献 特開 昭51-95992 (JP, A) 特開 昭54-87692 (JP, A)
特公 昭48-754 (JP, B1)

Partial translation attached.

2

⑰ 特許請求の範囲

- 1 イオン交換樹脂に交換捕捉せしめた金属フタロシアニン誘導体触媒。
- 2 陰イオン交換樹脂に金属フタロシアニンスルホン酸塩を交換捕捉してなる特許請求の範囲第1項記載の触媒。
- 3 陽イオン交換樹脂に金属フタロシアニン第4級アンモニウム塩を交換捕捉してなる特許請求の範囲第1項記載の触媒。

発明の詳細な説明

本発明は金属フタロシアニン誘導体触媒に関し、詳しくはイオン交換樹脂に交換捕捉せしめた金属フタロシアニン誘導体触媒に関する。

従来からフタロシアニン誘導体の金属錯体は触媒活性を有するため、様々な反応において溶液あるいは溶媒中で幅広く使用されている。

しかしこのフタロシアニン誘導体の金属錯体はそのままでは取り扱いが不便であると共に触媒効率も充分でない。そのため、最近では触媒効率を向上させたまま不溶性として連続使用する目的で、フタロシアニン誘導体に金属錯体を活性炭やシリカアルミナなどに担持させる様々な技術が開発されている。

しかしながら、上記の活性炭やシリカアルミナに担持させても、ガス状物質または非水系での反応では有効であるが、水溶液の反応ではフタロシアニン誘導体の金属錯体が溶け出したり、ある

いは担持から剥離したりするなど種々の欠点があった。

そこで本発明者は、従来技術の欠点を克服して、フタロシアニン誘導体の金属錯体を、水溶液系の反応において特に有効に利用できるようにする目的で鋭意研究を重ねた。その結果、前記金属錯体をイオン交換体に結合させることによつて目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至つたのである。

すなわち本発明は、イオン交換樹脂に交換捕捉してなる金属フタロシアニン誘導体触媒を提供するものである。

本発明において金属フタロシアニン誘導体として用いることのできる金属の種類は特に制限はなく、配位子であるフタロシアニン誘導体が配位結合しうる金属であればいかなるものでもよい。好ましいものとしては、コバルト、バナジウム、鉄、ニッケル、モリブデン、クロム、銅、亜鉛、白金、パラジウムなどをあげることができる。

またこの金属フタロシアニンの誘導体は各種のものが考えられるが、要するに金属フタロシアニンをイオン交換樹脂に化学結合しうるような官能基が導入されたものであればよい。具体的には結合させるべきイオン交換樹脂の種類にもよるが、陰イオン交換樹脂に対しては、金属フタロシアニンのスルホン酸塩、スルホンアミドあるいはカルボン酸塩などを用い、陽イオン交換樹脂に対して

は金属フタロシアニンの第4級アンモニウム塩、第4級ピリジニウム塩、第3級スルホニウム塩、イソチウロニウム塩などを用いることが好ましい。

さらに本発明において用いるイオン交換樹脂の種類は特に制限はなく、各種用途あるいは金属フタロシアニン誘導体の種類等により適宜選定すればよく、前述の如く陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂のいずれを用いることも可能である。

本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒は、上記の如きイオン交換樹脂に金属フタロシアニン誘導体の水溶液を室温で通過させ、金属フタロシアニン誘導体をイオン交換樹脂に交換捕捉させることによつて得られる。

かくして得られる本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒は、金属フタロシアニン誘導体がイオン交換樹脂に化学的に結合しているため水溶液系の反応でフタロシアニン化合物が溶け出したりあるいはイオン交換樹脂から遊離したりすることがないので、水溶液系の各種反応に触媒として有効に利用することができる。特にウランの同位体交換反応の触媒として好適である。

本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒をウランの同位体交換反応に用いる場合、次のような操作を行なうことが好ましい。すなわち、まず本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒を、カラムに充填し、次いでこのカラムに酸化剤として3価の鉄水溶液を流し込む。その後このカラムに4価ウラン水溶液を流し、引き続いて還元剤として3価チタン水溶液を流し込んでイオン交換樹脂に吸着したウラニルイオンを追い出すと、流下する液の前端部でウラン238が濃縮され、後端部でウラン235が濃縮される。従つて、後端部の液を分離採取すれば、ウラン235の濃縮されたものを得ることができる。

また本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒は、 NO_x および SO_x を同時に吸収除去する触媒として有効である。さらに、本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒は、メルカプタンを酸化してジサルファイドに変えるメルカプタンのスイートニング用触媒としても有効である。さらにまた本発明の金属フタロシアニン誘導体触媒はグルコース、アラビノースなどの単糖類およびその誘導体の酸化触媒としても有効である。また無機物担体

では作ることができないような薄い膜にしたり、多孔質にしたりなど任意の形状に成形しうるといふ著しい特徴がある。

次に本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

まず1ℓの蒸留水中に水酸化ナトリウム0.1gを溶解し、これにコバルトフタロシアニンスルホン酸（スルホン基数2.0~2.2，純度80%）1.23gを添加攪拌して溶解させ、コバルトフタロシアニンスルホン酸ナトリウム水溶液を調製した。

次に市販の強塩基性陰イオン交換樹脂（商品名：アンバーライトIRA401）6.9gをカラムに充填して酸洗浄，アルカリ洗浄を交互に数回繰返し、続いて1規定の食塩水で該イオン交換樹脂をCℓ形にするコンディショニングを行なつた。得られたイオン交換樹脂と前述の如く調製したコバルトフタロシアニンスルホン酸ナトリウム水溶液（濃度0.12重量%）100mlをフラスコ中で混合し、15分間攪拌して分別後、蒸留水100mlで洗浄した。この方法で製造した金属フタロシアニン誘導体触媒は、1.1重量%のコバルトフタロシアニンスルホン酸を含有し、アルカリ性側では若干のフタロシアニン錯体の溶出があつたが、中性ないし酸性側では水溶液中へのフタロシアニン錯体の溶出は全く認められなかつた。

これに対し従来の活性炭担持では上記と同量含浸吸着させた場合、蒸留水洗浄において溶出が見られ、かすかな青色を呈する。1ℓの蒸留水を用いて洗浄した場合、約0.001gのコバルトフタロシアニンスルホン酸が溶出し、これは担持量の約1%に相当するものである。

また上記方法において、フラスコ中で反応させる代わりに上記の陰イオン交換樹脂をコンディショニング後、内径10mmのガラスカラムに充填し、上記コバルトフタロシアニンスルホン酸ナトリウム水溶液100mlを液時空間速度10で通液することによつても上記とほぼ同量のコバルトフタロシアニンスルホン酸を結合したイオン交換樹脂が得られた。この方法によつて得られた金属フタロシアニン誘導体触媒についても、フタロシアニン錯体の溶出は上記の場合と同じであつた。結果を第1表に示す。

実施例 2~5

実施例 1 において用いた金属フタロシアニン誘導体触媒を各種の金属フタロシアニン誘導体触媒に代えたこと以外は実施例 1 と同様の条件で操作を行なつた。結果を第 1 表に示す。

実施例 6

まずコバルトフタロシアニンをクロルメチル化した後、トリメチルアミンを作用させて第 4 級アンモニウム塩とし、この第 4 級アンモニウム塩 0.25g を蒸留水 1 ℓ に溶解してコバルトフタロシアニン第 4 級アンモニウム塩水溶液を調製した。

次に、市販の強酸性陽イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IR 118）をカラムに詰め、実施例 1 と同じ方法でコンデিশョニングし、最後に 1 規定の食塩水を過剰に流して Na 形にした後、蒸留水で充分洗浄した。この Na 形の陽イオン交換樹脂 7.4g をフラスコ中にとり、これに前述の如く調製したコバルトフタロシアニン第 4 級ア

*ンモニウム塩を含有する水溶液（濃度 0.025 重量 %）100 ml を加え、室温で 15 分間攪拌して汙別後、蒸留水 100 ml で洗浄した。この方法で製造した金属フタロシアニン誘導体触媒は、0.2 重量 % のコバルトフタロシアニン第 4 級アンモニウムを含有したものであつた。

また上記方法においてフラスコ中で反応させる代わりに上記の強酸性陽イオン交換樹脂をコンデিশョニング後、内径 10mm のガラスカラムに充填し、上記コバルトフタロシアニン第 4 級アンモニウム塩水溶液 100 ml を液時空間速度 10 で通液することによつても、上記とほぼ同量のコバルトフタロシアニン第 4 級アンモニウム塩を結合したイオン交換樹脂が得られた。これらの金属フタロシアニン誘導体触媒についての各測定結果を第 1 表に示す。

第

1

表

| 実施例 No. | イオン交換樹脂 | | 吸着状態* ¹ | | 溶出の程度* ² | |
|------------|--------------------|---------------|--------------------|------|---------------------|--------|
| | 商品名 | 種類 | バッチ法 | カラム法 | 酸性側 | アルカリ性側 |
| 1 | アンバーライト IRA 401 | 強塩基性陰イオン交換樹脂 | 表層のみ | 表層のみ | なし | 若干あり |
| 2 | アンバーライト IRA 938 | // | 全層吸着 | 全層吸着 | なし | 若干あり |
| 3 | アンバーライト IRA 93 | 弱塩基性陰イオン交換樹脂 | 表層のみ | 表層のみ | なし | 若干あり |
| 4 | ネオセプタ AF4T | 強塩基性陰イオン交換樹脂膜 | 表層のみ | 表層のみ | なし | 若干あり |
| 5 | ダイヤイオン CR-20 | キレート樹脂 | 表層のみ | 表層のみ | なし | 若干あり |
| 6 | アンバーライト IR-118 | 陽イオン交換樹脂 | 表層のみ | 表層のみ | 若干あり | なし |

*¹：イオン交換樹脂へのフタロシアニン錯体の吸着状態。

*²：イオン交換樹脂に結合しているフタロシアニン錯体の水溶液中への溶出。

実施例 7～11

実施例 1～5 において、コバルトフタロシアニンスルホン酸塩の代わりに銅フタロシアニンスルホン酸塩を用いたこと以外はすべて実施例 1～5

と同様の操作を行なつた。その結果、得られたフタロシアニン錯体の結合したイオン交換樹脂の各物性は、それぞれ実施例 1～5 と同じであつた。